

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平3-218940

⑮ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)9月26日
C 03 C 4/00 6570-4G
3/091 6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 紫外線透過ガラス

⑰ 特 願 平2-13319

⑱ 出 願 平2(1990)1月23日

⑲ 発 明 者 中 野 和 史 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 東芝硝子株式会社
内
⑲ 発 明 者 中 村 文 夫 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 東芝硝子株式会社
内
⑲ 出 願 人 東 芝 硝 子 株 式 有 限 公 司 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5

明 細 書

1. 発明の名称

紫外線透過ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 重量比で、 Fe_2O_3 5～80 ppm、 TiO_2 50～1000 ppm、 Sb_2O_3 0.02～1.0% を含有する珪酸系ガラスであって、その透過率が肉厚2.4mmのガラスにおいて波長255nmで1%以下、波長302nmで58%以上であり、かつ前記 Fe_2O_3 、 TiO_2 の含有量が次式を満足する範囲内にあることを特徴とする紫外線透過ガラス。

$$400 \leq [(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 含有量}) \times 10 + (\text{TiO}_2 \text{ 含有量})] \leq 1100$$

かつ

$$\frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 含有量})}{(\text{TiO}_2 \text{ 含有量})} \leq 1.5$$

(2) 請求項1記載の珪酸系ガラスが前記成分の他、重量百分率で SiO_2 65～80%、 Al_2O_3

1～10%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 4～12%、 B_2O_3 8～20%、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 0～10%から成る組成を有することを特徴とする請求項1記載の紫外線透過ガラス。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐候性に優れた紫外線透過ガラスに係り、特にサンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機に用いられるフィルタとして最適な紫外線透過ガラスに関する。

〔従来の技術〕

各種工業材料や製品の耐候性、経時特性変化を試験する装置としてサンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機が知られている。この装置は、日光・風雨などの自然作用に対する被験材料の経時変化を短時間で調べるため、日光に該当する光線として太陽光に近似した発光特性を持つ人工光源(サンシャインカーボンアーク灯)を使用し、地表に到達する実際の太陽光線と同等の紫外線が

照射されるようガラス製フィルタを用いて紫外線透過率を調整している。また一般にガラスの紫外線透過率は、ガラス中に含まれる鉄分量に大きく依存することが知られており、紫外線を透過させる用途には鉄分含有量の低いガラスが用いられている。工業的にガラスの生産を行う場合、鉄分は珪砂等の原料に含まれる不純物として、また原料の貯蔵・搬送経路や溶融炉材などから混入する。このため原料を混合・溶融してガラスを生産する方法では、ガラス中への鉄分の混入をなくすることは極めて困難であり、従来、上記サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機に用いられるフィルタガラスにも微量の鉄分が含有されているのが普通であった。

(発明が解決しようとする課題)

ガラス中の鉄は、通常 Fe^{2+} または Fe^{3+} の形で存在しているが、紫外線を照射されると Fe^{2+} の原子価が Fe^{3+} に変化してガラス中の Fe^{3+} が増加しガラスを着色し、紫外域から可視域にわたる分光透過率の著しい低下をまねく。上記サンシャ

インカーボンアーク灯式耐候性試験機に用いられるフィルタガラスは、強い紫外線にさらされるためこの傾向が強く、初期の透過率特性を長期間維持できず、適正な耐候性試験が行えないという不具合を生ずる。

本発明はこのような事情を考慮してなされたもので、太陽光線に近似した紫外線透過特性を有し紫外線照射によって初期の分光特性が変化しない紫外線透過ガラスを提供することを目的とする。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段と作用)

本発明は、重量比で、 Fe_2O_3 5～80 ppm、 TiO_2 50～1000 ppm、 Sb_2O_3 0.02～1.0% を含有する珪酸系ガラスであって、その透過率が肉厚 2.4 mm のガラスにおいて波長 255 nm で 1% 以下、波長 302 nm で 68% 以上であり、かつ前記 Fe_2O_3 、 TiO_2 の含有量が次式を満足する範囲内にあることを特徴とするものである。

$$400 \leq [(Fe_2O_3 \text{ 含有量}) \times 10 + (TiO_2 \text{ 含有量})] \leq 1100$$

かつ

$$\frac{(Fe_2O_3 \text{ 含有量})}{(TiO_2 \text{ 含有量})} \leq 1.5$$

以下に上記各限定理由を述べる。

サンシャインカーボンアーク灯からの光は、地表における太陽光線よりも紫外域に強いエネルギー分布をもつため、自然状態での耐候性試験を行うためにはサンシャインカーボンアーク灯からの光を太陽光線のエネルギー分布に近づける必要があり、主として紫外域に吸収特性を持つフィルタを透過させて光線のエネルギー分布を調整している。これを特定波長におけるフィルタの透過率に換算して表わすと、肉厚 2.4 mm に研磨したガラス板で波長 255 nm において 1% 以下、波長 302 nm において 68% 以上、350～850 nm の可視域で 90% 以上の透過率を有することが必要となる。

可視域での透過率を高く保ったまま紫外域における透過率を上記値に調整するために本発明のガラスでは紫外線吸収剤として作用する Fe_2O_3 お

よび TiO_2 を含有させている。 Fe_2O_3 は、5 ppm 未満では所望の紫外線吸収効果が得られず、80 ppm を超えると紫外域での分光透過率が低くなりすぎる。また前述したようにガラス中の鉄イオンは $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ の反応により紫外線透過率を低下させるため、透過率調整を鉄イオンのみに頼るのは経時特性の面から好ましくない。 TiO_2 は鉄イオンの紫外線による透過率低下を防止するのに効果があるが、50 ppm 未満ではその効果が得られず、1000 ppm を超えると紫外域での分光透過率が上記値を満足しない。

また、 Fe_2O_3 と TiO_2 との含量は上記 2 式を満たすことが必要である。 Fe_2O_3 は TiO_2 に比べて約 10 倍の紫外線吸収効果を持っている。したがって、各々の含有量について、 $(Fe_2O_3 \text{ 含有量}) \times 10 + (TiO_2 \text{ 含有量})$ の値が、400 未満では 255 nm における透過率が 1% を大きくはぶれてしまい、1100 を超えると 302 nm における透過率が 68% を下回るので上記範囲内である必要がある。またガラス中の Fe^{3+} と Ti^{4+} の比

すなわち、 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 含有量}) / (\text{TiO}_2 \text{ 含有量})$ の値が1.5を超えると、 Ti^{4+} イオンの存在による $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ 反応を抑える作用が弱くなり、ガラスのソーラリゼーション防止効果が得られない。 Sb_2O_3 は、ガラスの着色防止に効果があり、また清澄作用を期待して添加するが、0.02%未満ではその効果がなく、1%を超えると紫外線の透過率が著しく低下するので好ましくない。

本発明を構成する珪酸系ガラスは、上記 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 の他、重量百分率で SiO_2 65~80%、 Al_2O_3 1~10%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 4~12%、 B_2O_3 8~20%、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 0~10%から成る組成を有することが望ましい。 SiO_2 はガラスの網目構造を形成する必須成分であるが、65%未満ではガラスの化学的耐久性が低下し、80%を超えるとガラスの溶融性が著しく悪化する。 Al_2O_3 は、ガラスの失透防止、化学的耐久性向上に効果があるが、1%未満ではその効果が認められず、10%を超えると溶融性が悪化する。アルカリ金

属酸化物は、ガラスの粘性を下げ、溶融性を向上させるが、その含量が4%未満ではガラスの溶融・成形が困難であり、12%を超えると化学的耐久性が著しく低下し、熱膨張係数が大きくなり耐熱性・耐熱衝撃性が損なわれる。 B_2O_3 はガラスの熱膨張係数を大きくすることなく溶融時の粘性を低下させるが、8%未満ではその効果がなく、20%を超えると化学的耐久性が低下する。

CaO 、 MgO 、 BaO 、 ZnO は、溶融性向上のために添加するものであるが、10%を超えると失透を生じ好ましくない。

以上の成分の他、必要に応じて As_2O_3 、 F 、 Cl を含量で1%まで添加してもよい。 As_2O_3 は $4\text{FeO} + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ の反応によりガラスのソーラリゼーションを促進するので、紫外線透過率を劣化させる原因ともなり、 As_2O_3 の添加は好ましいとはいえないが、これらの物質は清澄を促進しガラスに高い均質性を与えるので1%を上限として添加してもさしつかえない。

(実施例)

次に本発明の実施例について説明する。

第1表に基礎ガラスとして重量百分率で、 SiO_2 71%、 Al_2O_3 5.5%、 B_2O_3 15%、 Na_2O 2.4%、 K_2O 5.6%、 Sb_2O_3 0.5%からなる組成のガラスを用い、このガラスに TiO_2 と Fe_2O_3 を添加してその含有量を変化させた場合の初期透過率および劣化率を示した。ここで初期透過率は肉厚2.4mmの板状に研磨した試料ガラスの255nm、302nmにおける透過率を測定した値であり、劣化率は同じ試料ガラスをサンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機のフィルタ配設置にセットし、サンシャインカーボンアーク灯を200時間点灯した後、再度302nmにおける透過率を測定し、初期透過率からの減少分を初期透過率で割って百分率表示したものである。

なお、第1表中、試料No.1~8が本発明に係る実施例、試料No.9~10は比較例のガラスである。

第1表から本発明に係る実施例のガラスは、比較例のガラスと比べていずれも良好な紫外線劣化率を示し、ガラスのソーラリゼーションによる

表
一
表

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe_2O_3 (ppm)	10	25	35	40	50	60	70	75	80	60
TiO_2 (ppm)	950	650	100	150	180	50	100	60	50	30
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 10 + \text{TiO}_2$	1050	900	450	550	680	650	800	810	850	900
$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$	0.011	0.038	0.35	0.27	0.28	1.2	0.7	1.25	1.6	2.0
初期透過率	0	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0	0	0.1
劣化率(%)	71.2	72.1	80.0	78.7	75.0	75.2	73.3	71.3	71.1	73.1
劣化率(%)	8.3	9.5	10.2	11.1	10.6	11.8	11.4	10.8	17.7	16.2

第 2 表

試 料 名		1	2	3	4	5
膜 化 物 組 成	SiO ₂	71	70	75	65.5	52
	Al ₂ O ₃	5.5	2.5	3.6	7.5	11
	B ₂ O ₃	9.0	12.0	15.0	18.5	14
	R ₂ O	6.5	6.5	5.8	7.0	5.5
	R'O	7.8	9		0.6	17
	Sb ₂ O ₃	0.2	0.5	0.5	0.9	0.2
	Fe ₂ O ₃ (ppm)	36	27	20	70	40
	TiO ₂ (ppm)	320	450	400	100	180
熱膨張係数 ($\times 10^{-7} K^{-1}$)		50	52	41	66	48
耐 水 性		0.08	0.10	0.04	0.08	0.05
初期透過率	255 nm	0.1	0.1	0.1	0	0.2
	302 nm	78.2	72.5	79.3	71.3	77.8
劣化率(%)		10.2	11.5	9.5	11.0	10.8

紫外線透過率の劣化が少ないガラスであることがわかる。第1表に示す第2の実施例ガラスと第9の比較例ガラスの分光透過特性を第1図ないし第2図に示す。第1図において曲線Aは第2ガラスの初期の分光透過率曲線、曲線A'はサンシャインカーボンアーク灯式耐熱性試験機において200時間使用後の測定結果である。同様に第2図において曲線Bは第9ガラスの初期の分光透過率曲線、曲線B'は第2ガラスと同条件経過後の測定結果である。第1図および第2図から明らかなように、比較例ガラスでは特に短波長側での透過率劣化が目立つのに対し、実施例ガラスは全波長にわたって透過率の劣化が少なく、初期の分光透過特性を長期間維持できる。

また、第2表に基礎ガラス組成を変えた実施例を示す。これらのガラスは、いずれも所定の膜化物組成が得られるように原料を混合し、白金るつぼ内で1450℃にて5時間熔融して得たものである。第2表において、初期透過率および劣化率は、上記第1表と同様に測定・算出した値を、耐

水性は日本光学硝子工業会規格の光学ガラスの化学的耐久性の測定法によって測定した値を示した。第2表中、R₂OはNa₂O、K₂O、Li₂Oの含量を、R'OはMgO、CaO、ZnO、BaOの含量を表わし、組成は重量百分率で示してある。

ガラスの透過率等光学特性の経時変化は、上述したソーラリゼーションによるもののほか、ウェザリングによる表面変質の影響を受ける。第2表に示すように本発明に係る実施例のガラスは、良好な耐水性を示し、この点からも経時変化の少ない優れたものである。

本発明のガラスは、以上の優れた特性により、サンシャインカーボンアーク灯式耐熱性試験機のフィルタのみならず、紫外線透過特性を要する様々な用途に適用し得、高温高湿の厳しい環境下でも長期間安定した特性を維持できる。たとえば、自動車前照灯において紫外線光源を用いることにより、繊維や塗料等の蛍光作用を利用して夜間の歩行者や二輪車の視認性を高める照明システムが考えられているが、本発明のガラスは紫外線透過

性・耐熱性・耐水性などの点で、このような自動車前照灯用のレンズ素材としても最適なものである。

〔発明の効果〕

以上のように本発明のガラスは、紫外線照射によるソーラリゼーションを生じにくく、化学耐久性にも優れているので、初期の分光特性を長期間にわたって維持することができる。

4. 図面の簡単な説明

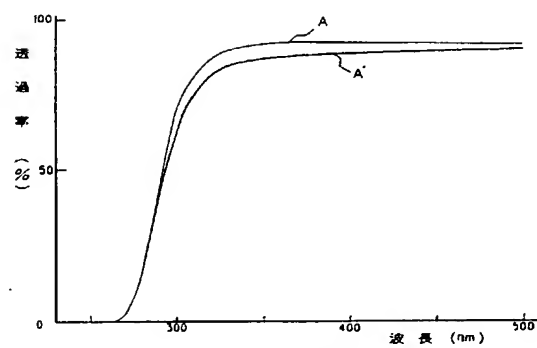
第1図は本発明に係る実施例ガラスの分光透過特性を示す曲線図、第2図は従来例ガラスの分光透過特性を示す曲線図である。

A, A'.....本発明の実施例ガラス

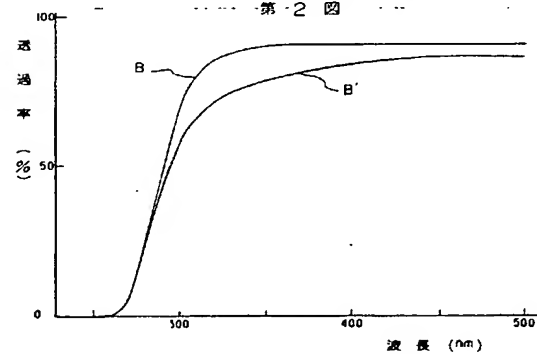
B, B'.....従来例ガラス

特許出願人 東芝硝子株式会社

第 1 図



第 2 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)